

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-290866

(43)Date of publication of application : 26.10.1999

(51)Int.Cl. C02F 1/58
C02F 3/12

(21)Application number : 10-097451 (71)Applicant : NIPPON ARUSHII KK
HONDA MOTOR CO LTD

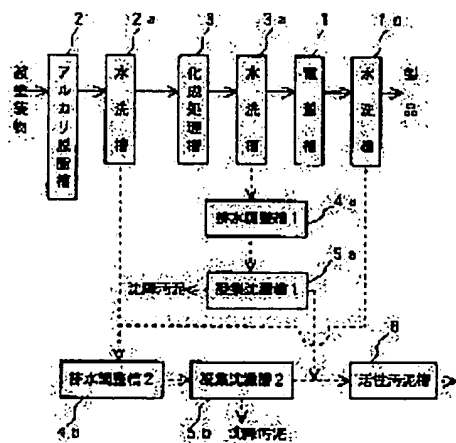
(22)Date of filing : 09.04.1998 (72)Inventor : FUJINO SEIJI
YAMAMOTO SENTARO
MIMURA NORIYUKI
MATSUDA KEIJIRO

(54) METHOD FOR TREATING DRAINAGE OF ELECTRODEPOSITION COATING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve phosphorus-removing efficiency, to decrease amt. of generation of sludge and to avoid decrease in activity in an activated sludge treating process by a method wherein a low phosphorus concn.-contg. drainage and a high phosphorus concn.-contg. drainage are separated and the high phosphorus concn.-contg. drainage is reacted with a phosphorus removing agent in a coagulating sedimentation tank to remove phosphorus.

SOLUTION: A high phosphorus concn.-contg. drainage contg. zinc phosphate, etc., generated from a rinsing tank 3a is directly forwarded into a coagulating sedimentation tank 5a through a drainage control tank 4a. In addition, low phosphorus concn.-contg. drainages generated from rinsing tanks 2a and 1a are joined into a drainage adjusting tank 4b and are forwarded into a coagulating sedimentation tank 5b. Drainages from the coagulating sedimentation tanks 5a and 5b are finally treated in an activated sludge tank 6. The high phosphorus concn.-contg. drainage collected in the coagulating sedimentation tank 5a is reacted with a phosphorus removing agent and the treated water from the coagulating sedimentation tank 5a is joined with the treated water from the coagulating sedimentation tank 5b and are forwarded to the activated sludge tank 6.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.04.2005

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-290866

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 2 F 1/58
3/12

C 0 2 F 1/58
3/12

R
F

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-97451

(22) 出願日 平成10年(1998) 4 月 9 日

(71) 出願人 391059883

日本アルシー株式会社
三重県三重郡菟野町大字竹成字弥八1270番
地

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 藤野 清治

三重県三重郡菟野町大字竹成字弥八1270番
地 日本アルシー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 和氣 操

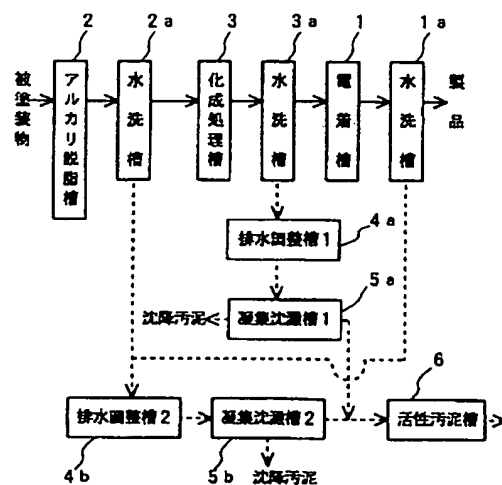
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電着塗装排水処理方法

(57) 【要約】

【課題】 リン除去効率を高め、かつ汚泥の発生量を少なくすることができ、さらには活性汚泥処理工程での活性を低下させない。

【解決手段】 電着塗装工程において発生する低リン濃度含有排水および高リン濃度含有排水よりリンを除去する脱リン工程と、脱リン工程後に活性汚泥による処理をする活性汚泥処理工程とからなる電着塗装排水処理方法において、脱リン工程が、低リン濃度含有排水と高リン濃度含有排水とを分離して、少なくとも高リン濃度含有排水を凝集沈澱槽にてリン除去剤と反応させることにより脱リンする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電着塗装工程において発生する低リン濃度含有排水および高リン濃度含有排水よりリンを除去する脱リン工程と、前記脱リン工程後に活性汚泥による処理をする活性汚泥処理工程とからなる電着塗装排水処理方法において、

前記脱リン工程は、前記低リン濃度含有排水と前記高リン濃度含有排水とを分離して、少なくとも前記高リン濃度含有排水を凝集沈殿槽にてリン除去剤と反応させることにより脱リンすることを特徴とする電着塗装排水処理方法。

【請求項 2】 前記リン除去剤が少なくともオルトリン酸よりも弱酸性の酸の陰イオンが共存するマグネシウムイオンを含む水溶液であることを特徴とする請求項 1 記載の電着塗装排水処理方法。

【請求項 3】 前記陰イオンが炭酸イオンであることを特徴とする請求項 2 記載の電着塗装排水処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電着塗装排水処理方法に関し、特にカチオン電着塗装工程で発生する排水の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電着塗装方法は、金属製品の表面に塗膜を形成する方法の一つであり、複雑な形状の被塗装物であっても均一な塗膜が形成できることなどから、自動車の車体の特に下塗り塗装などに多用されている。この電着塗装は、水系塗料の中に被塗装物を浸漬し、被塗装物を陽極または陰極と、塗料槽を被塗装物と逆の極として直流電流を印加して被塗装物上に電着塗膜を形成する方法である。被塗装物が陽極となる場合をアニオン電着塗装、逆に被塗装物が陰極となる場合をカチオン電着塗装というが、被塗装物から金属の溶出がなく、また、耐錆性に優れているカチオン電着塗装が下塗り塗装などに多用されている。

【0003】樹脂分子中にカルボキシル基を含み四級化アンモニウム塩やアミン類で中和することにより水溶性としているアニオン電着塗料に比較して、カチオン電着塗料はエポキシ基含有樹脂などに第二級アミン類などを反応させ、適当な硬化剤を加えて酸で中和することにより水溶性としている。このため、カチオン電着塗料には四級化アンモニウム塩やアミン類を含む。

【0004】一方、電着塗装方法は、電着塗料液自身が水系であり、また前処理や後処理で多量の排水が発生することから、その排水処理は極めて重要となっている。従来の電着塗装を特に排水処理の観点より図 3 で説明する。図 3 は従来の電着塗装方法のフローチャート図である。なお、製品の流れを実線で、排水の経路を破線でそれぞれ示す。自動車部品などの金属製の被塗装物は、前処理工程、電着塗装工程、後処理工程を経て金属表面に

塗膜が塗装された製品となる。前処理工程は、被塗装物の表面を脱脂するためのアルカリ脱脂槽 2 および水洗槽 2 a、ならびにリン酸亜鉛等を用いて化成被膜処理するための化成処理槽 3 および水洗槽 3 a を順に通過することにより電着塗膜形成に適した表面とする工程である。電着塗装工程は、電着槽 1 内の水溶性あるいは親水性エマルジョン化したカチオン電着塗料液に前処理工程を経た被塗装物を浸漬し、直流電圧印加により非水溶性樹脂膜を形成する工程である。後処理工程は、電着塗料液より引き上げられた被塗装物表面に付着している電着塗料液を水洗槽 1 a にて洗浄除去する工程である。水洗槽 1 a、2 a および 3 a は通常複数槽設けられている。

【0005】水洗槽 1 a および 2 a からの排水は数 10p pm 程度の四級化アンモニウム塩などを含む低リン濃度含有排水であり、水洗槽 3 a からの排水はリン酸亜鉛等を含む高リン濃度含有排水である。従来、各水洗槽からの排水は pH 調整が容易となることなどから合流されて排水調整槽 4 に貯溜される。その後、たとえば加圧浮上型などの凝集沈殿槽 5 内で無機凝集剤が添加されて浮上スカムと処理水とに分離され、処理水がさらに活性汚泥槽 6 に送られて処理されている。また、浮上スカムは脱水汚泥として処理されている。従来、無機凝集剤としては、塩化アルミニウムや硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウムなどのアルミニウム塩、塩化鉄や硫酸鉄、水酸化鉄などの鉄塩等の金属塩が使用されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、脱リンのための無機凝集剤は多量に添加する必要があるため、沈降汚泥が多くなり、汚泥が多量に生成するなどの二次汚染が発生しやすくなるという問題がある。また、低リン濃度含有排水と高リン濃度含有排水とを合流しているため、排水調整槽 4 に貯溜される排水中のリン濃度は、高リン濃度含有排水単独の場合に比較して、相対的にリン濃度が低下する。その結果、脱リン剤と含有しているリンとの反応速度が遅くなり、短時間で排水処理を行なうとすると、リンの除去効率が劣る場合が生じる。低リン濃度含有排水と高リン濃度含有排水とを分離して、脱リンしようとしても、やはり脱リンのための無機凝集剤が多く必要となるなどの問題がある。無機凝集剤の添加量が多くなると、リン濃度は低下しやすくなるが、逆に他の陰イオン濃度が上昇するため環境破壊につながる二次汚染源となるという問題がある。さらに、多量の無機凝集剤の添加は、活性汚泥処理工程での活性を低下させる問題があり、窒素や残余のリンの除去効率を悪くするなどの問題がある。

【0007】本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、電着塗装で発生する排水を処理する際に、リン除去効率を高め、かつ汚泥の発生量を少なくして環境破壊につながる二次汚染を防止し、さらには活性汚泥処理工程での活性を低下させることのない電着塗

装排水処理方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の電着塗装排水処理方法は、電着塗装工程において発生する低リン濃度含有排水および高リン濃度含有排水よりリンを除去する脱リン工程と、脱リン工程後に活性汚泥による処理をする活性汚泥処理工程とからなる電着塗装排水処理方法において、脱リン工程が、低リン濃度含有排水と高リン濃度含有排水とを分離して、少なくとも高リン濃度含有排水を凝集沈澱槽にてリン除去剤と反応させることにより脱リンすることを特徴とする。

【0009】また、リン除去剤が少なくともオルトリン酸よりも弱酸性の酸の陰イオンが共存するマグネシウムイオンを含む水溶液であることを特徴とする。

【0010】さらに、陰イオンが炭酸イオンであることを特徴とする。

【0011】分離された高リン濃度含有排水を凝集沈澱槽にてリン除去剤と反応させることにより、リン酸亜鉛等を含む高リン濃度含有排水からリン成分を有効に除去することができる。また、リン除去剤として少なくともオルトリン酸よりも弱酸性の酸の陰イオンが共存するマグネシウムイオンを含む水溶液を用いることにより、リン酸イオンなどと反応して難溶性あるいは不溶性のリン化合物を容易に沈澱させることができ、最終的に発生する脱水汚泥の量を少なくすることができる。また、酸の陰イオンとして炭酸イオンを用いると、リンの除去とともに、地球温暖化の原因となっている炭酸ガスの大気中への放出が抑制され、その有効利用が図れる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係る電着塗装を特に排水処理の観点より図1で説明する。図1は電着塗装方法のフローチャート図である。なお、製品の流れを実線で、排水の経路を破線でそれぞれ示す。本発明に係る電着塗装は、アニオン電着塗装およびカチオン電着塗装のいずれであってもよいが、特にカチオン電着塗装に好適である。カチオン電着塗装において水洗槽3aより発生するリン酸亜鉛等を含む高リン濃度含有排水は排水調整槽4aを経て凝集沈澱槽5aに直接送られる。また、水洗槽2aおよび1aより発生する低リン濃度含有排水は排水調整槽4bに合流されて凝集沈澱槽5bに送られる。凝集沈澱槽5aおよび5bからの排水は活性汚泥層6にて最終処理される。

【0013】本発明において、高リン濃度含有排水とは、リン成分を含む処理液で処理された被塗装物を水洗した後の排水をいい、たとえば化成処理被膜の水洗の際に発生するリン酸亜鉛等を含む排水をいう。より具体的にはリンを10ppm以上含む排水をいう。また、低リン濃度含有排水とは、不純物として含まれるリン成分を除いて、本質的にリン成分を含まない処理液で処理された被塗装物を水洗した後の排水をいい、たとえば電着塗装

後やアルカリ脱脂後の水洗後の排水をいう。より具体的にはリンを10ppm未満含む排水をいう。

【0014】凝集沈澱槽1に集められた高リン濃度含有排水は、リン除去剤と反応させられる。凝集沈澱槽1としては、いわゆるスラリー循環型、スラリブランケット型、両者の混合型いずれも使用することができる。本発明においては、リン除去剤がスラリー状で添加されるため、スラリブランケット型の一種である急速凝集沈澱槽が好ましい。そのような急速凝集沈澱槽を図2に示す。図2は急速凝集沈澱槽の断面図である。急速凝集沈澱槽は、攪拌手段9と、この攪拌手段9の下部に配設された空気吹き込み手段10とを具備する内槽8を有しており、高リン濃度含有排水3bの循環量は空気吹き込み量で調節される。急速凝集沈澱槽の下部に高リン濃度含有排水3bとリン除去剤7が注入混和され急速凝集沈澱槽を循環することによりフロックの成長とフロックの沈降分離による澄清化が同時に行なわれ沈澱槽上部から処理水が、下部から沈降汚泥が取り出される。急速凝集沈澱槽からの処理水は凝集沈澱槽2からの処理水と合流されて活性汚泥槽6に送られて処理される。

【0015】本発明に係るリン除去剤は少なくともオルトリン酸よりも弱酸性の酸の陰イオンが共存するマグネシウムイオンを含む水溶液である。マグネシウムイオンは、リン成分と反応することのできる2価のマグネシウム陽イオンであればよい。また、少なくともオルトリン酸よりも弱酸性の酸の陰イオンと共存していることにより、マグネシウムイオンの溶解度を向上させ、かつ難溶性あるいは不溶性のリン化合物を効率よく生成させ、フロックを沈澱分離させることができる。このようなマグネシウム陽イオンを含む水溶液は、たとえば炭酸マグネシウムや酢酸マグネシウムを水に溶解させることにより、または水酸化マグネシウムスラリー液や酸化マグネシウムスラリー液に炭酸ガスを吹き込むことにより得ることができる。

【0016】特に水酸化マグネシウムスラリー液に炭酸ガスを吹き込む方法は、活性汚泥処理装置のばっ気槽で発生する炭酸ガスを炭酸ガス源として利用できるので本発明にとって好適である。なお、水酸化マグネシウムスラリー液は、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム等にアンモニア水や水酸化ナトリウムなどのアルカリを反応させることにより容易に得ることができる。

【0017】オルトリン酸よりも弱酸性の酸としては、炭酸、酢酸、エチレンジアミン四酢酸、重炭酸等を挙げることができる。これらの中でもマグネシウムイオンの溶解度を上げることのできる炭酸が好ましく、炭酸は炭酸ガスを吹き込むことにより生成させることが好ましい。

【0018】急速凝集沈澱槽にリン除去剤を導入することにより、難溶性または不溶性のリン化合物が沈澱する

ので、このリン化合物を分離することにより脱リンがなされる。リン化合物を沈澱させる場合、リンを含有するイオンを含む水溶液の pH を調整することが好ましく、その場合、pH は 7.0~9.5、好ましくは 7.5~8.5 である。pH が酸性側では炭酸イオンが炭酸ガスとなりやすくなり、またアルカリ性側では水酸化マグネシウムが沈澱しやすくなり、いずれの場合でもマグネシウムイオン濃度が小さくなってしまいうためである。pH は調整はアルカリ水溶液、例えばアンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等で行なうことができる。

【0019】なお、難溶性または不溶性のリン化合物としては、リンを含有するイオンによっても異なるが、たとえばリン酸イオンの場合、リン酸マグネシウム (Mg , $(\text{PO}_4)_3$) が沈澱することになる。このリン酸マグネシウムの溶解度は $1 \times 10^{-10} \text{ g/l}$ である。

【0020】本発明に係るリン除去剤は、マグネシウムイオンの溶液濃度を高めることのできる物質を添加することにより、さらにリン除去効率を高めることができる。このような物質としては、アンモニア、ジメチルアミン、ジエチルアミンなどのアルキルアミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、臭化アンモニウムなどのアンモニウム塩等を挙げることができる。このようなアンモニアやアミンの中で、二次処理で除去しやすいアンモニアが本発明にとって好ましい。

【0021】本発明に係るリン除去剤は、出発物質として水酸化マグネシウムスラリー液や酸化マグネシウムスラリー液に炭酸ガスを吹き込む方法が好ましく、特に炭酸ガスを飽和状態あるいは過飽和状態で溶解させることが好ましい。具体的に溶解させる方法としては、水酸化マグネシウムスラリー液をオートクレーブ中において加圧下に炭酸ガスを飽和させる方法や、水酸化マグネシウムスラリー液に炭酸ガスを吹き込む方法などがある。また、炭酸ガスは地球環境問題となっている燃焼ガスや活性汚泥ばっ気槽等から排出されるガスを適当な前処理をして使用できる。

【0022】なお、本発明に係るリン除去剤は、水洗槽 2a および 1a より発生する低リン濃度含有排水のリン除去剤としても使用することができる。また、低リン濃度含有排水の場合にあっては、高分子凝集剤を併用して処理することにより、その後の活性汚泥処理で容易に脱窒素や脱リンをすることができる。高分子凝集剤を用いると硫酸アルミニウムなどの無機凝集剤が活性汚泥に対して作用する悪影響を抑えることができる。高分子凝集剤としては、アニオン、カチオンまたは両性凝集剤を用いることができるが、生成したリン酸マグネシウムの表面電位の関係でアニオン系高分子凝集剤が好ましい。

【0023】凝集沈澱槽で固液分離された処理水は活性汚泥槽へ導かれ、沈降汚泥は脱水汚泥となる。活性汚泥

と処理水との反応により発生する炭酸ガスを水酸化マグネシウムスラリー溶液と接触させることによりリン除去剤を製造することができる。この方法により活性汚泥槽で発生する炭酸ガスの有効利用を図ることができる。

【0024】

【実施例】参考例

リン除去剤の製造：水酸化マグネシウム 500g を純水 10kg に仕込み、十分攪拌してスラリー液を得た。このスラリー液を 15℃ に維持して、この中に炭酸ガスを大気圧下で 10 時間吹き込んだ。その後、フィルタープレスで濾過して濾液をリン除去剤として得た。キレート滴定により、溶解しているマグネシウムイオン濃度を測定したところ、6500ppm であった。

【0025】実施例 1

カチオン電着塗装により自動車部品の下塗り塗装を行ない、その際に発生する排水を低リン濃度含有排水と高リン濃度含有排水とに分離して処理した。低リン濃度含有排水は、アルカリ脱脂槽を経た自動車部品を水洗した排水および電着塗装後の部品を水洗した排水であり、処理量は 1500t/日である。また、高リン濃度含有排水は、化成処理槽を経た部品を水洗した排水であり、リン濃度は 780ppm、処理量は 200t/日である。

【0026】高リン濃度含有排水は、いったん排水調整層に貯えられ、処理流量や pH 等が調整され、凝集反応槽に移動する。pH は 7.5~8.5 とした。処理流量単位当たりリン除去剤をマグネシウム量として 340ppm 添加した。凝集反応槽において、リン酸マグネシウム塩の沈澱物の生成が図られ、固液分離された上澄液は活性汚泥処理がなされる。

【0027】一方、低リン濃度含有排水は、いったん排水調整層に貯えられ、処理流量や pH 等が調整され、凝集反応槽に移動する。pH は 6.5~8.5 とした。凝集反応槽において、アニオン系凝集剤（アルシーブロック、日本アルシー株式会社製の商品名）が処理流量単位当たり 5 ppm 添加され、加圧浮上方式で固液分離された。上澄液は高リン濃度含有排水からの上澄液と合流され活性汚泥処理がなされる。

【0028】活性汚泥処理された処理水は、リン濃度が 0.5~1ppm、COD が 50ppm 以下、SS 値が 50ppm 以下であった。また、固液分離された脱水汚泥量は、以下に述べる比較例 2 の脱水汚泥量と比較して、1/2 以下であった。

【0029】比較例 1

実施例 1 と同一のカチオン電着塗装を行ない、排水処理を以下に行なった。高リン濃度含有排水と低リン濃度含有排水とを合流して排水調整槽に導入し、処理流量や pH 等が調整され、凝集反応槽に移動する。pH は 6.5~7.5 とした。凝集反応槽において、処理流量単位当たり硫酸アルミニウムを 500ppm 添加して加圧浮上方式で固液分離された。また、上澄液は活性汚泥処理がな

される。活性汚泥処理された処理水は、リン濃度が 20 ~35 ppm、CODが 100ppm 以上、SS値が 50 ~100ppmであった。

【0030】比較例2

硫酸アルミニウム添加量を 12000ppm とする以外は比較例1と同一の条件方法で排水処理を行なった。活性汚泥処理された処理水は、リン濃度が 1.5~1.8ppm、CODが 100ppm 以上、SS値が 50 ~100ppmであった。しかしながら、固液分離された脱水汚泥量は、比較例1の2倍量以上であった。

【0031】

【発明の効果】本発明の電着塗装排水処理方法は、低リン濃度含有排水と高リン濃度含有排水とを分離して、少なくとも高リン濃度含有排水を凝集沈澱槽にてリン除去剤と反応させることにより脱リンするので、無機凝集剤の使用量を大幅に減らすことができる。その結果、脱水汚泥量が少なくなり、さらに、活性汚泥の活性を阻害することがないので、活性汚泥による脱窒、脱リンを向上させることができる。

【0032】また、リン除去剤としてオルトリン酸より

＊ ることができ、排水処理に用いる薬品類の使用量を大幅に減らすことができる。

【0033】さらに、オルトリン酸よりも弱酸性の酸の陰イオンとして炭酸イオンを用いるので、リンの除去とともに、地球温暖化の原因となっている炭酸ガスの大気中への放出が抑制され、その有効利用が図れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電着塗装方法のフローチャート図である。

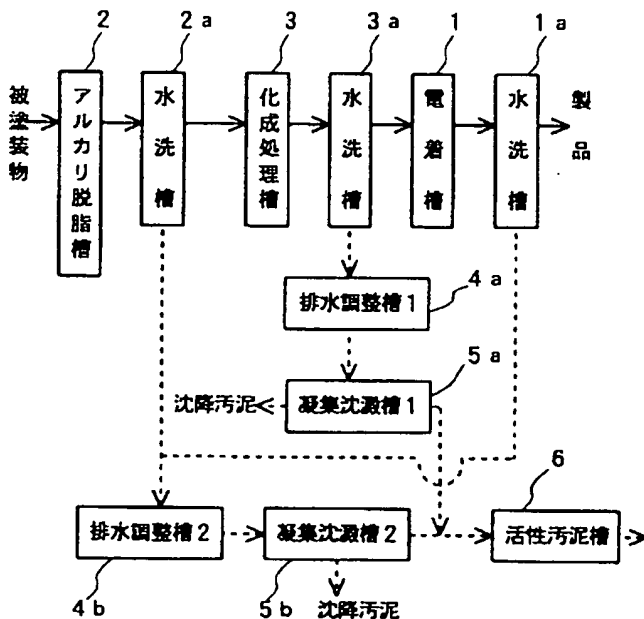
【図2】急速凝集沈澱槽の断面図である。

10 【図3】従来の電着塗装方法のフローチャート図である。

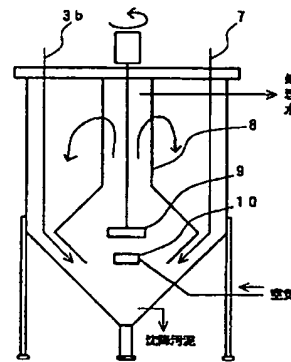
【符号の説明】

- 1 電着槽
- 2 アルカリ脱脂槽
- 3 化成処理槽
- 4 排水調整槽
- 5 凝集沈澱槽
- 6 活性汚泥槽
- 7 リン除去剤
- 8 内槽
- 9 攪拌手段
- 10 空気吹き込み手段

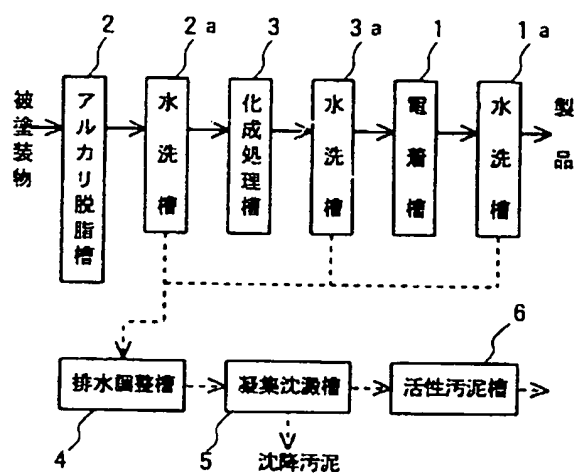
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 千太郎
 三重県鈴鹿市平田町1907番地 本田技研工
 業株式会社鈴鹿製作所内

(72)発明者 三村 典之
 三重県鈴鹿市平田町1907番地 本田技研工
 業株式会社鈴鹿製作所内

(72)発明者 松田 恵治郎
 三重県鈴鹿市平田町1907番地 本田技研工
 業株式会社鈴鹿製作所内